

Helsinki 8.8.2000

REC'D 28 AUG 2000

WIPO PCT

4 10/018088

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT



Hakija
Applicant

Kemira Chemicals Oy
Helsinki

Patenttihakemus nro
Patent application no

991366

Tekemispäivä
Filing date

15.06.1999

Kansainvälinen luokka
International class

D21C

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä mekaanisten massojen käsittelymiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent Office.

Eija Solja
Eija Solja
Apulaistarkastaja

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 300,- mk
Fee 300,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Menetelmä mekaanisten massojen käsittelymiseksi

Keksintö kohdistuu mekaanisten massojen käsittelymenetelmään, jolla voidaan vaikuttaa massan opasiteettiin.

5

Paperin läpikuultamattomuutta kuvaa opasiteetti, joka on vaaleuden ohella eräs tärkeä massan ominaisuus paperin valmistuksessa. Lähes poikkeuksetta massan opasiteetti kuitenkin laskee vaaleuden noustessa. Nykyisin mekaanisia massoja (hierteet, hiokkeet ja kemimekaaniset massat) valkaistaan yhä useammin vetyperoksidilla. Myös ditioniittivalkaisua käytetään, joko yksin tai yhdessä peroksidivalkaisun kanssa, jolloin ditioniitti käytetään joko jauhinvalkaisuna tai jälkivalkaisuna. Massojen, etenkin mekaanisten massojen peroksidivalkaisussa opasiteetin lasku havaitaan selvästi, kun taas ditioniittivalkaus ei välttämättä alenna opasiteettia. Yleensä massan opasiteetti laskee sitä enemmän, mitä vaaleammaksi massa valkaistaan (Kuva 1). Tietyillä paperiladuilla opasiteetti on tärkeä ominaisuus. Kun halutaan edistää peroksidivalkaisua ditioniittivalkaisun kustannuksella, olisi tärkeää pystyä optimoimaan peroksidivalkaisua niin, että opasiteetti säilyisi mahdollisimman korkeana vaaleuden kasvaessa.

25 Mekaanisten massojen peroksidivalkaisussa käytetyt kemikaalit ovat yleisemmin vetyperoksidi, lipeä (alkali) ja vesilasi. Emäksen tarkoituksena on nostaa pH riittävän korkealle, jotta vetyperoksidi dissosioituu tuottaen perhydroksyylianioneja. Vesilasin tarkoituksena on stabiloida peroksidivalkaisua.

30

On tunnettua, että peretikkahappoa voidaan muodostaa in situ esimerkiksi asetanhydridistä tai TAED:sta (tetraasetyylietyleenin diamiini) tai jostakin muusta vastaavasta aktivaat-

torista. TAED:n haittana on sen korkea hinta ja se, että se on kiinteä aine. TAED jouduttaisiin dispergoimaan veteen ennen massaan lisäämistä, mikä tekee sen käytön hankalaksi. Lisäksi TAED sisältää typpeä, mikä voi tulla ongelmaksi ympäristön suojelun kannalta. Asetanhydridi olisi suhteellisen halpaa, mutta se aiheuttaisi hajuhaittoja ja olisi työsuojelun kannalta hankala aine. Lisäksi alkaliseen valkaisuliuokseen ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{vesilasi}$) syötettynä se aiheuttaisi helposti silikaattisaostumia ja kuluttaisi lipeää.

10

Papereiden valmistuksessa tähdätään yhä korkeampiin vaaleuksiin. Paperin vaaleuteen voidaan vaikuttaa esimerkiksi käsittelemällä paperia päällysteaineilla, jotka sisältävät mm. pigmenttejä, sideaineita ja pehmitinaineita (JP-hakemus 2 84598). Kuitenkin useiden päällystysaineiden käyttö paperinvalmistuksen loppuvaiheessa lisää edelleen valmistuskustannuksia.

15

Teknisesti käyttökelpoinen massan opasiteettiin vaikuttava aine tulisi olla nestemäinen, pysyvä ja mieluiten pH-arvoltaan sopiva, jottei valkaisussa syntyisi silikaattisaostumia. Lisäetuna olisi typetön aine ympäristön suojelluista syistä. Valkaisun apuaineen tulee myös olla edullista paperinvalmistajille. Massojen valkaisuun on siis löydettävä ainetta, joka edellämainittujen ehtojen täyttämiseksi on helposti saatavissa oleva kohtuuhintainen kaupallinen kemikaali, ja joka voidaan lisätä jo massan valkaisuvaiheessa. Lisäksi on myös kiinnitettävä huomiota aineen muihin vaikutuksiin kuten käyttökelpoisuuteen tehdasoloissa.

25
30

Tämän keksinnön tarkoituksena on löytää käyttökelpoinen massan valkaisussa käytettävä opasitteettin vaikuttava aine, joka täyttää edellä mainitut vaatimukset.

Keksinnön pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät oheisista patenttivaatimuksista.

5 Nyt on yllättäen havaittu, että lisättäessä pieni annos perhappoa joko peroksidivalkaisuun tai peroksidivalkaisun jälkikäsitteilynä parantaa massan opasiteettia verrattuna pelkällä vetyperoksidilla valkaistuun vastaavan vaaleustason massaan. Samalla on havaittu, etteivät perhapot juurikaan nosta vaaleutta.

10

Peretikkahapon käyttö kemiallisten massojen valkaisuun on tunnettu esimerkiksi japanilaisesta hakemusjulkaisusta JP 57-21591. Tämän kaltaiset valkaisuprosessit tähtäävät kuitenkin ligniinin poistoon massasta, eikä tässä tapauksessa 15 ole kyse minkäänlaisesta tarkoituksesta säätää massan opasiteettia.

20 Julkaisussa Tappi , Vol. 48, no.2 (2/1965), W.H. Rapson et al. Paper Bleaching - A New Process, s. 65-72 esitetään menetelmä paperin valkaisemiseksi käyttäen mm. peretikkahappoa. Tässä menetelmässä ei kuitenkaan tähdätä massan opasiteetin parantamiseen, vaan vaaleuden nostamiseen. Esitetyssä menetelmässä käytetään myös peretikkahappoa huomattavan suuria määriä noin 1,2-2,5% (eli 12-25 kg/massatonni). Tällai- 25 nen annos voi liuottaa huomattavasti ligniiniä ym. massasta, jolloin paperinvalmistusprosessi voi vakavasti häiriintyä. Julkaisusta voidaan myös havaita menetelmän teknisen suoritustavan poikkeavan keksinnöstämme.

30 Perhappojen käyttö biosidina on myös tunnettu esimerkiksi julkaisusta Kemia, no. 3 (1995), Jyri Maunuksela, Mikrobien torjunta peretikkahapolla, s. 242-244. Tällainen menetelmä tähtää ainoastaan mikrobikasvustojen hävittämiseen paperikoneelta. On itsestään selvää, että tehokkaana biosidina tun-

nettu peretikkahappo estää mikrobitoiminnan vesikierroista, mikäli sitä on siellä riittävä määrä. Julkaisussa esitetyssä menetelmässä käytetään ns. tasapainoperetikkahappoa, joka sisältää huomattavan määrän vapaata etikkahappoa ja vetyperoksidia. Perhapon joukossa tuleva etikkahappo ja vetyperoksidi
 5 voivat haitata paperinvalmistusprosessia.

On esitetty myös perhappoon perustuvia valkaisumenetelmiä, joissa tavoitteena on ollut massan vaaleuden parantaminen
 10 normaaleihin valkaisumenetelmiin verrattuna. Tällainen menetelmä on esitetty esimerkiksi julkaisussa Pulp and Paper Magazine of Canada, Convention issue, 1972, s. 123-131 ja saman lehden numerossa 3/1968 sivuilla 51-60. Näissä menetelmissä käytettävät perhappoannokset ovat hyvin suuria ja näin
 15 ollen liuottavat huomattavasti ligniiniä kuitujen pinnoista. Lisäksi nämä menetelmät tähtäsivät massan vaaleuden nostamiseen eli valkaisuun.

Erona keksintöömme edellämainituissa käsittelyissä on nimenomaan se, ettei niissä esitetyillä tavoilla toteutetuissa perhappokäsittelyissä onnistuttu nostamaan massan opasiteettia eikä opasiteetin merkittävää nousua oltu missään edellämainituissa julkaisuissa myöskään pyritty saamaan aikaan.

25 Keksintö koskee menetelmää, jossa perhappo lisätään joko peroksidivalkaisuun tai edullisesti peroksidivalkaisun jälkeen joko valkaistun massan varastotorniin tai esimerkiksi paperikoneelle konemassan joukkoon. Perhappoa lisätään massaan tyypillisesti noin 1-3 kg/massatonni. Pienen annoksen vuoksi

30 perhappo ei liuota ligniiniä tms. massasta, jolloin se ei myöskään häiritse paperinvalmistusprosessia. Erityisen edullista on käyttää perhappoliuoksia, jotka on puhdistettu niin, että ne sisältävät lähinnä vain ko. perhappoa ja vettä. Tällöin perhapon lisäys ei vaikuta merkittävästi mas-

sasulpun pH-arvoon, eikä prosessiin tule ylimääräistä COD:ta. Tunnetuista perhappoihin perustuvista menetelmistä keksintö eroaa nimenomaan siinä, ettei sen tavoitteena ole vaaleuden nostaminen vaan opasiteetin kasvattaminen. Erityisesti on huomattava, että menetelmä eroaa tunnetuista val-

- 5 kaisukäsittelyistä myös siinä suhteessa, että käytetyt perhappoannokset ovat hyvin pieniä ja menettelyssä pyritään välttämään orgaanisen aineen liuottamista kuiduista.
- 10 Menetelmä ei ole varsinaisesti valkaisu menetelmä, eikä massan varsinaisessa valkaisussa käytetyillä kemikaaleilla ole minkäänlaista vaikutusta keksinnön toimivuuteen. Massa voi olla valkaistu ditioniitilla, peroksidilla, ditioniitilla ja peroksidilla tai olla jopa täysin valkaisuematonta. Massan
- 15 valmistuksessa käytetyillä kelatointi- tai muilla apuaineilla ei myöskään ole vaikutusta keksinnön toimivuuteen.

- Massan sakeus perhapon lisäyskohdassa voi olla 1-40 %, lämpötila voi olla 20-100 °C. Massasulpun pH voi olla prosessista riippuen 3-11, edullisesti 4-8. Mikäli perhappo lisätään alkalisen peroksidivalkaisun joukkoon, on edullinen pH-alue kuitenkin 9-11. Sopiva reaktioaika perhapolla on 1-300 minuuttia prosessista riippuen.
- 20

- 25 Menetelmä soveltuu käytettäväksi mekaanisten massojen käsittelyyn, kuten hiokkeen (SGW, PGW) ja hierteen (TMP) tai kemimekaanisten massojen (CTMP) käsittelyyn. Massan valmistukseen käytetyillä puulajilla ei ole merkitystä keksinnön toimivuuden kannalta.

30

Sopivaksi perhappoannokseksi on havaittu 0,5-5kg/massatonni, tyypillisesti 1-3 kg/massatonni. Käytettävä perhappo voi olla mikä tahansa veteen kohtuullisesti liukeneva perhappo. Edullisiksi on havaittu peretikkahappo ja perpropionihappo

ja erityisen edullisiksi niiden tasapainoliuoksista valmistetut peroksidivapaat tisleet. Perhapon valmistustavalla ei ole vaikutusta keksinnön toimivuuteen. Perhappona voidaan käyttää joko tislamalla tai muulla tavalla puhdistettuja perhappoliuoksia tai perhappojen tasapainoliuoksia. Myös erilaiset perhappojen seokset ovat käyttökelpoisia. Eräässä keksinnön muunnoksessa voidaan käyttää perhapon ja Caronha-

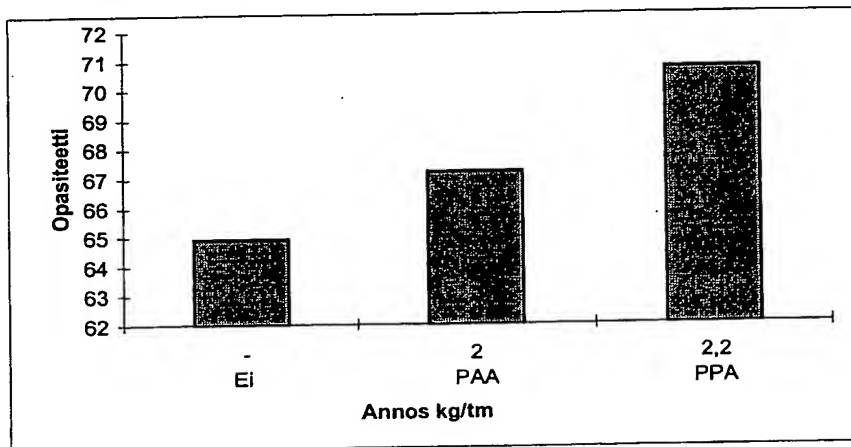
10 Esimerkki 1.

CTMP-massaa valkaistiin normaaliin tapaan peroksidilla. Valkaisuliuokseen lisättiin perhappoja, tulokset on esitetty taulukossa 1 ja kuvassa 2.

15 Taulukko1. CTMP (Lielähti), Valkaisuliuos: NaOH 24 kg + Vesilasi 20 kg + H₂O₂ 30 kg
70°C, Sakeus 30%, 120 min, kelatoitu massa, perhappo lisätty valkaisuun
PAA = Peretikkahappo, PPA = Perpropionihappo

	Annos, kg/tm	Vaaleus, %ISO*	Opasiteetti
Ei	-	78,4	64,9
PAA	2	79,1	67,2
PPA	2,2	78,3	70,7

Kuva 2.



Tuloksista havaittiin, että perhapoilla saadaan aikaan selvästi korkeampi opasiteetti samalla vaaleustasolla kuin pelkällä peroksidivalkaisulla.

Esimerkki 2.

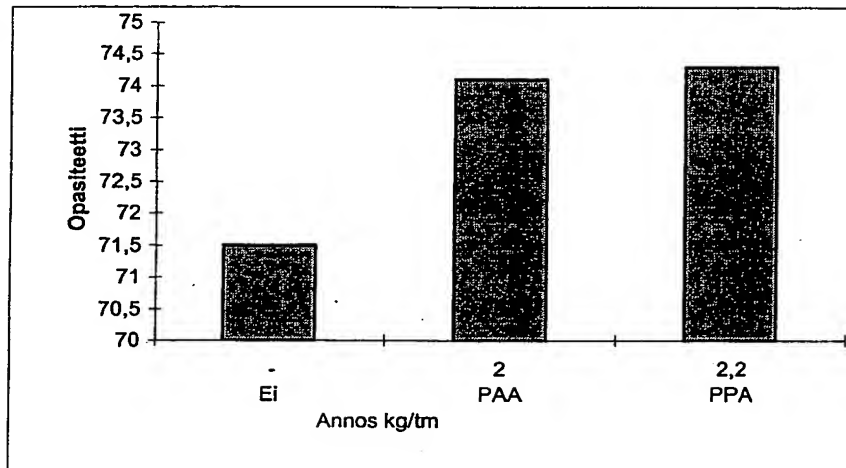
Valkaistua CTMP-massaa käsiteltiin perhapoilla, tulokset on esitetty taulukossa 2 ja kuvassa 3.

Taulukko 2.

Valkaistu CTMP (Rockhammar)
Jälkikäsitteily
t=50°C, 30min, pH 7, sakeus 5 %

	Annos, kg/tm	Vaaleus, %ISO*	Opasiteetti
Ei	-	65,9	71,5
PAA	2	66,6	74,1
PPA	2,2	65,8	74,3

Kuva 3.



Tuloksista voidaan havaita, että jälkikäsitteilyllä on selvä vaikutus opasiteettiin.

Esimerkki 3.

Tehtaalta otettua ns. konemassaa, joka sisälsi 16 % havusellua, 64% TMP-massaa ja 20 % päällystettyä hylkyä (perusmassaseos havu:TMP 20:80) käsiteltiin peretikkahapolla. Havusellu oli normaalia ECF sulfaattimassaa. TMP oli valkaistuditioniitilla. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

Taulukko3.

Konemassa Massaseos:
 Havusellu 16 %
 TMP 64 %
 Päälystetty hylky 20 %

5

30 min, t=70°C, sakeus 3.2% (koe tehty tehtaan vedellä)						
n:o	Paa, kg/tm	pH	TOC, kg/tm	Vaaleus, %ISO	Opasiteetti, %	Huom !
0	0	5,0	10,4	71,9	91,3	Käsitlemätön
1	0	4,9	9,6	71,6	91,8	30 min, 70C:ssa
2	1	4,6	8,9	71,7	96,5	Tislattu PAA
3	2	4,6	9,6	71,9	95,8	Tislattu PAA
4	4	4,2	10,2	71,3	96,9	Tislattu PAA
5	2	4,5	11,0	70,7	97,1	Tasapainoliuos
6	1	5,0	9,5	71,6	93,7	Tislattu PAA
7	2	4,9	10,3	71,5	94,4	Tislattu PAA
8	2	5,0	10,1	68,8	93,4	Tasapainoliuos

10

Tislattu PAA = 38% PAA, 1 % H2O2

Tasapainoliuos = PAA 13%, etikkahappo 22%, H2O2 15%

15

Tuloksista havaitaan, että opasiteetti kasvoi huomattavasti PAA-käsittelyn ansiosta. Havaitaan myös, että tasapainoliuos vaikuttaa haitallisesti vaaleuteen. TOC-arvot (total organic carbon) osoittavat, ettei käsittely liuottanut merkittäviä

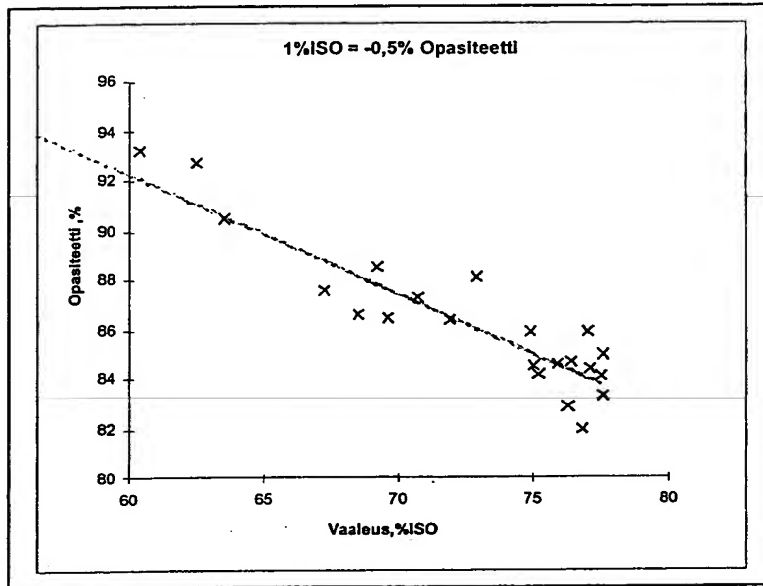
20

määriä orgaanista ainetta kuiduista.

Kuva 1.

Kuva 1. Kuusi-TMP:n opasiteetin muutos valkaistaessa massaa peroksidilla eri vaaleustasoille.

5



Patenttivaatimukset

1. Menetelmä mekaanisen massan käsittelymiseksi
t u n n e t t u siitä, että massa lisätään opasitteet-
5 tiin vaikuttavana aineena alifaattista perkarboksyylihappoa
määrässä 0,5-5 kg / massatonni.
2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä,
että alifaattista perkarboksyylihappoa lisätään määrässä 1-3
10 kg / massatonni.
3. Vaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä t u n n e t t u
siitä, että alifaattinen perkarboksyylihappo on valittu jou-
kosta permuurahais-, peretikka- tai perpropionihappo.
15
4. Jonkin edellisen vaatimuksen mukainen menetelmä
t u n n e t t u siitä, että alifaattinen perkarboksyylihap-
po on tislattu tai tasapainotettu peretikkahappo.
- 20 5. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä,
että alifaattinen perkarboksyylihappo lisätään massa-
valkaisuun yhteydessä tai sen jälkeen.
- 25 6. Vaatimuksen 5 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä,
että massa on valkaistu vetyperoksidilla ja/tai ditionitiil-
la.
7. Vaatimuksen 1 tai 5 mukainen menetelmä t u n n e t t u
siitä, että alifaattinen perkarboksyylihappo lisätään tyy-
30 pillisesti massan sakeudessa 1-40 %.
8. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä t u n n e t t u siitä,
että massa lisätään alifaattisen perkarboksyylihapon ja
Caronhapon seosta.

9. Paperi t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu vaatimuksen 1 mukaisesti käsitelystä massasta.

Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu menetelmään mekaanisen massan käsittelemiseksi siten, että massaan lisätään opasiteettiin vaikuttavana aineena alifaattista perkarboksyylihapoa määrässä 0,5-5 kg/massatonni.

